

106-25 R

AU 115 48906

JO 1146974  
JUN 1989

89-210103/29 CANON KK 03.12.87-JP-304591 (08.06.89) C09d-11 Ink jet recording liq. for e.g., video printers - contains water-soluble dye and beta-cyclodextrin CB9-093204	A97 G02 CANO 03.12.87 *JO 1146-974-A	A(3-AA, 12-W7D) G(2-A4A)
Ink jet recording liq. contains water-soluble dye and beta-cyclodextrin. Concn. of the dye is pref. 0.1-1.0 wt%. Concn. of cyclodextrin is pref. 1-2 mol per mol dye. The recording liq. is pref. used as light-coloured ink in a light and shade double ink recording system. USE/ADVANTAGE - The recording liq. is useful for full colour recording. The ink has superior resistance to light exposure. In an example, a light coloured ink used in a light and shade double ink printing system was prep'd. by compounding (pts. wt.) C.I. Acid Red-25 0.5, distd. water 50.2, ethylene glycol 30.0, polyethylene glycol 10.0, N-methyl-2-pyrrolidone 9.0 and beta-cyclodextrin 0.3. (4pp Dwg. No. 0/0)		

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 303, McLean, VA22101, USA  
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-146974

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/00

識別記号

101  
PSZ

庁内整理番号

A-8416-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録液

⑮ 特願 昭62-304591

⑯ 出願 昭62(1987)12月3日

⑰ 発明者 鈴木 銳一

神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

⑱ 出願人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑲ 代理人 弁理士 吉田 勝広

明細書

1. 発明の名称

インクジェット記録液

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性染料及びβ-シクロデキストリンを含むことを特徴とするインクジェット記録液。  
(2) 染料濃度が0.01乃至1.0質量%である特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。  
(3) 同一色を染料濃度の異なる2以上のインクを用いて記録するための記録液であって、その内の淡インクである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。  
(4) β-シクロデキストリンの濃度が染料1モル当たり1乃至2モルである特許請求の範囲第(1)項に記載のインクジェット記録液。

3. 発明の詳細を説明  
(産業上の利用分野)

本発明は、インクジェット記録に用いられる記

録液(以下インクという)に関し、更に詳しくは  
濃淡インク法において、淡色部又は濃色部であつても  
ても優れた耐光性を有する画像を与えるインクに  
関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方式はフルカラー化が容易  
なノンインパクト技術の1つとして注目を受けて  
いる。特にビデオイメージをプリントアウトす  
るビデオプリンタやパソコンコンピュータグラ  
フィックス(CG)のハードコピーをプリントアウト  
するプリンタの記録方式として、プリンタのテ  
クスチャー(質感)、色再現性、色調の豊富さ等の  
点で適している。

インクジェット記録方式には種々の方式が提案  
されているが、イエロー、マゼンタ、シアン、ブ  
ラックの各インクの各々の1つ以上について、染  
料濃度の異なる2以上のインクを用いるインク  
ジェット記録方法(濃淡インク法)を既に種々は  
提案している。

上記方法によれば、ハイライト用インク(淡イ

## 特開平1-146974 (2)

ンク) 及びダーク用インク(濃インク)を用いるため、画像のハイライト部からダーク部の広い濃度域に亘って滑らかな色再現が可能である。

### (免明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、上記濃淡インク法において、淡インクを用いることは画像形成上のメリットは大きいが、形成される画像の耐光性に問題がある。すなわち、淡インクを使用している画像部分が濃インクを使用している画像部分よりも、耐光性がやや低いという問題がある。

一般にインクジェット記録においては、インクとして水性インク、すなわち水溶性染料を記録剤として用いて行うことが多く、画像の色調に優れるが、画像の耐光堅牢度に問題があるものが多く、染料の選択に困難があった。特に淡インクとしてはある程度以上の濃度で使用する場合には、比較的堅牢なものであっても、淡インクとして低濃度領域で使用すると、褐色が生じ画像の堅牢度が不十分であった。

この様に淡インク特有の耐光性の問題は、染料

分子の集合状態に起因するものと考えられる。すなわち、高濃度の状態の染料分子は、インク中ににおいて多数の分子が集合して大きな集合体となっており、これが記録紙上に記録されても比較的大きな分子集合状態を保持しており、その為に優れた耐光性を示すものと考えられる。しかしながら、染料濃度が低い場合すなわち淡インクの場合には、例え、分子の集合体が形成されていてもその大きさが数分子程度と小さく、その為記録紙上においても十分な集合状態が保たれず、光によって発生したラジカル種や活性酸素(一重項酸素)等によって攻撃を受け易く、耐光性が低いものと考えられる。

従って本免明の目的は、染料濃度が低い淡インクであっても耐光性に優れた画像形成が可能なインクジェットインクを提供することである。

又、本免明の別の目的は、濃淡インク法において、濃色部及び濃色部において耐光性に優れた画像を形成するインクジェットインクを提供することである。

### (問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本免明によって達成される。すなわち、本免明は、水溶性染料及びβ-シクロデキストリンを含むことを特徴とするインクジェットインクである。

### (作用)

インク、特に染料濃度の比較的低い淡インク中に、β-シクロデキストリンを含有させることによって、染料分子はβ-シクロデキストリンによって包被され、記録紙上に記録された後でも、光によって発生した有害ラジカルや一重項酸素の攻撃が少くなり画像の耐光性が改善される。

インク中に加えたβ-シクロデキストリンがインク中の染料の耐光性を向上させるメカニズムについて良くは解ってないが、次の様に考えられる。

すなわち、染料が集合体を形成(自己結合)できる濃度でインク中に存在する場合、すなわち淡インクの場合には、各々の染料分子の発色部は、集合時の隣接分子のもたらす立体障害により保護

され、紫外光や可視光によって発生した有害ラジカル(-OH, -CO)や一重項酸素による攻撃(エネルギー移動や電子移動)を下方に困難にしている。

一方、染料分子が集合体を形成できないか又はできても数分子の様な場合、すなわち淡インクの場合には、自己結合による発色部の保護が望めないので、β-シクロデキストリンの様な包接化合物によって染料を包接する事によって、発色部が保護され、画像の耐光堅牢度が向上するものと推定される。

### (好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様により本免明を更に詳しく述べる。

本免明のインクは、例えば、水、水溶性染料、水溶性有機溶剤、潤滑剤及び他の添加剤からなる如く、それらの個々の成分及び配合割合等はいずれも從来公知のインクジェット記録用のインクと同様なものでよく時に規定されない。

本免明のインクは、上記個々の成分からインク

特開平1-146974 (3)

を調合する際に、その中に同時にB-シクロデキストリンを配合することによって得られるものである。インク中に添加するB-シクロデキストリンの量は、インク中の染料に対して染料1モル当たり1乃至2モル程度が最も好ましい範囲であり、この範囲より多くないと耐光性の向上効果が不十分であり、又、多くないとインク中で折出したり、インクの粘度が上昇し過ぎる等の問題が生じるので好ましくない。

本発明は特に複数インクにおいて有効であり、本発明でいう複数インクとは、使用するインクジェット記録ヘッドの印刷表現力、例えば、ドット径を変調する事が出来るもの（ビエゾ原子を用いたグールド方式）とか、ドット径が一定で西森当たりのドット打込数や打込みパターン（ディザバターン）を変えるもの（パブルジェット方式、サイロニクス方式）とかによって、又、使用する記録紙によっても異なるが、その染料濃度は概略0.01乃至1重量程度のものを言う。更に、使用する染料の分子吸光係数の大きさによっても、染

料濃度が変ることは勿論である。すなわち、複数インクとは、画像構成時のハイライト部の反射濃度にして、0乃至0.5、好ましくは0乃至0.3を再現するインクを言う。

本発明は夫々個々には公知であるインク用染料を選択して、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)及び必要に応じてブラック(Bk)のインクを調製し、更に同一色に同じ少なくとも一色は濃度の異なる2以上の複数インクを調製してカラー画像を形成する複数の複数インクとして有用である。

このような場合においては、従来の方法では、複数部の褪色及び混色部の変色が速く、カラー画像全体として耐光性に欠けるものであったが、本発明においては、これらの褪色部及び混色部特にマゼンタ染料を含む部分も優れた耐光性を有するので、画像全体として優れた耐光性を有するカラー画像が提供される。

又、染料に関しては、従来のインクに使用されている酸性染料、直接染料等のいずれの水溶性染

料に対しても有効であるが、特にマゼンタ染料の様に褪色部で褪色し易い染料、例えば、C. I. アッシュドレッド35、37等のマゼンタ染料に特に有効である。

(実施例)

次に実施例を挙げて更に本発明を具体的に説明する。

実施例1

表1

表1			
インク			
	A	B	C
C. I. アッシュドレッド35	2.0部	1.0部	0.5部
亞留本	49.0部	50.0部	50.2部
ジエチレングリコール	30.0部	30.0部	30.0部
ポリエチレングリコール	10.0部	10.0部	10.0部
N-メチル-2-ピロリドン	9.0部	9.0部	9.0部
B-シクロデキストリン	-	-	0.3部

上記表1の配合に従って組成し、組成物を約1時間攪拌した後、0.5μmのメンブランフィルターにより通過して、マゼンダインクA、B

及び本発明のマゼンタ複数インクCを得た。

比較例1

実施例1のインク中のインクCの配合において、B-シクロデキストリンを除外した比較例のマゼンタ複数インクDを調製した。

実施例2

C. I. アッシュドレッド35をC. I. アッシュドレッド37に代えて、実施例1と同様に組成し、マゼンダインクE、F及び本発明のマゼンタ複数インクGを得た。

比較例2

実施例2のインク中のインクGの配合において、B-シクロデキストリンを除外した比較例のマゼンダ複数インクHを得た。

実施例1及び2及び比較例1及び2のインクについて、下記の試験を行い、その性能を比較した。

(1) 耐光性(単色)

インクジェットカラープリンタRP-601

(キャノン製)を用い、2cm×2cmの大きさのカ

## 23 2 表

ラーバッヂを作成し、キヤノンフェードメーター Ci-35F (Atlas Electric 社製) にて、100時間の全照射を行い、照射前後の色差△E\* ( $L^* a^* b^*$  色空間の色差) を算出し、 $\Delta E^* = 0$  乃至 3 を○、 $\Delta E^* = 3$  乃至 7 を△、 $\Delta E^* = 7$  乃至 15 を×として評価した。

## (2) 西像での耐光性評価

同じくプリンタRP-601を用い、同プリンタの8色のインク中、マゼンタの3色のみを、実施例及び比較例のインクに交換して女性の顔を含んだ人物画を記録し、Ci-35Fでの光照射100時間後の肌色部の変色が殆ど変化しない場合を○、変化に気づく程度を△、著しく目立つ場合を×として評価した。結果を下記第2表に示す。

(以下余白)

	单色	画像
インク A	○	○
インク B	○	○
インク C	○	○
インク D	×	×
インク E	○	○
インク F	○	○
インク G	○	○
インク H	×	×

上記第2表から明らかな様に、B-シクロデキストリンを適當量含み且つ染料濃度の低い淡インクからなる画像の耐光性は優れているのに対して、含まないインクは著しく退色し西像品位を劣化した。

## (効 果)

以上述べた様にインク中にB-シクロデキストリンを添加することによって、該インクからなる

西像の耐光性が改善される。特に西像のハイライト部及びダーク部を表現する為に、対応する淡インク及び濃インクを具備するインクジェット記録方法に用いられるインクにおいて、淡インクがB-シクロデキストリンを含む事によって、單色での耐光性及び画像での退色時の耐光性が向上した。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人弁理士 吉田昌広